

THERMOPLASTIC RESIN COMPOSITION

Patent number: JP2194052
Publication date: 1990-07-31
Inventor: FUKUMOTO TADAO; IWAMOTO MASAAKI; CHIBA KAZUMASA
Applicant: TORAY INDUSTRIES
Classification:
- international: C08L25/04; C08L33/06; C08L51/04; C08L55/02; C08L67/00; C08L71/02; C08L77/00; C08L77/12; C08L25/00; C08L33/00; C08L51/00; C08L55/00; C08L67/00; C08L71/00; C08L77/00; (IPC1-7): C08L77/00
- european:
Application number: JP19890012697 19890120
Priority number(s): JP19890012697 19890120

Report a data error here

Abstract of JP2194052

PURPOSE: To prepare an antistatic resin compsn. which is excellent in permanent antistatic properties, mechanical properties represented by impact strength, moldability and surface gloss and which does not cause laminar separation by compounding a specific polyetheramide, a modified vinyl polymer contg. a poly(alkylene oxide) group, an ABS resin, and an AS resin. CONSTITUTION: 1-40 pts.wt. polyetheresteramide (A) [a polymer of a 6C or higher aminocarboxylic acid or lactam, a poly(alkylene oxide)glycol of a number average MW of 200-6000, and a 4-20C dicarboxylic acid; contg. 90-10wt.% polyetherester units], 0.1-99 pts.wt. modified vinyl polymer (B) contg. a poly(alkylene oxide) group, 0-98 pts.wt. ABS resin (C), and 0-98 pts.wt. copolymer (D) of an arom. vinyl monomer with a vinyl cyanide monomer are compounded in such a wt. ratio that A+B+C+D is 100 pts.wt. and the rubber content in the total compsn. is 40wt.% or lower, giving an antistatic thermoplastic resin compsn.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

THIS PAGE BLANK (USPTO)

⑨ 日本国特許庁 (JP) ⑩ 特許出願公開
 ⑪ 公開特許公報 (A) 平2-194052

⑫ Int.Cl.⁵
 C 08 L 77/00

識別記号 庁内整理番号
 LQR A 7038-4 J
 LQS B 7038-4 J

⑬ 公開 平成2年(1990)7月31日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全12頁)

⑭ 発明の名称 热可塑性樹脂組成物

⑮ 特 願 平1-12697
 ⑯ 出 願 平1(1989)1月20日

⑰ 発明者 福本 忠男 愛知県名古屋市港区大江町9番地の1 東レ株式会社名古屋事業場内

⑰ 発明者 岩元 正聰 愛知県名古屋市港区大江町9番地の1 東レ株式会社名古屋事業場内

⑰ 発明者 千葉 一正 愛知県名古屋市港区大江町9番地の1 東レ株式会社名古屋事業場内

⑰ 出願人 東レ株式会社 東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号

明細書

1. 発明の名称

熱可塑性樹脂組成物

2. 特許請求の範囲

(A) (a) 炭素原子数6以上のアミノカルボン酸またはラクタム、もしくは炭素原子数6以上のジアミンとジカルボン酸の塩、(b) 数平均分子量200~6000のポリ(アルキレンオキシド)グリコールおよび(c)炭素原子数4~20のジカルボン酸を重合してなるポリエーテルエステルアミドで、ポリエーテルエステル単位が90~10重量%であるポリエーテルエステルアミド1~40重量部

(B) ポリアルキレンオキシド基および/またはその誘導体を含有する変性ビニル系重合体0.1~99重量部

(C) ゴム質重合体1~80重量部と芳香族ビニル系単量体および/または(メタ)アクリル酸エステル系単量体100~40重量%、シアノ化ビニル系単量体0~60重量%およびこれらと共に重合可能な他のビニル系単量体0~60重量%からなる単量体または単量体混合物99~20重量部とグラフト重合してなる重合生成物0~98重量部

合可能な他のビニル系単量体0~60重量%からなる単量体または単量体混合物99~20重量部とグラフト重合してなる重合生成物0~98重量部

(D) 芳香族ビニル系単量体および/または(メタ)アクリル酸エステル系単量体100~40重量%、シアノ化ビニル系単量体0~60重量%およびこれらと共に重合可能な他のビニル系単量体0~60重量%からなる単量体または単量体混合物を(A)+(B)+(C)+(D)が100重量部となるように配合し、かつ全体に占めるゴム質重合体の量が40重量%以下となるように配合した熱可塑性樹脂組成物。

3. 発明の詳細な説明

[産業上の利用分野]

本発明は永久帶電防止性を有し、かつ耐衝撃性に代表される機械的特性、成形加工性、成形品の表面光沢が優れ、かつ層状剥離(千枚めくれ)のない制電性樹脂組成物に関するものである。

〔従来の技術〕

合成高分子材料はその優れた特性によって広範な分野で使用されている。これらの材料の持つ機械的強度に加え、帯電防止性を付与されればさらにその用途を拡大することができる。すなわち、静電気による障害を防止したい複写機、OA機器、各種防塵用部品などへの用途展開が可能となる。

合成高分子材料の制電化を向上させる方法としては、ポリアミドエラストマとカルボキシル基を含有する変性ビニル系重合体を混合する方法（特開昭60-23435号公報）およびポリアミドエラストマと特定量のカルボキシル基を含有する変性ビニル系重合体およびグラフトゴムを混合する方法（特開昭62-241945号公報）により、半永久的な制電性を有する樹脂が得られることを開示している。

〔発明が解決しようとする問題点〕

しかしながら、特開昭60-23435号公報および特開昭62-241945号公報はカルボキシル基を含有する変性ビニル系重合体が熱履歴

～99重量部

(C) ゴム質重合体1～80重量部と芳香族ビニル系単量体および／または(メタ)アクリル酸エステル系単量体100～40重量%、シアノ化ビニル系単量体0～60重量%およびこれらと共に重合可能な他のビニル系単量体0～60重量%からなる単量体または単量体混合物99～20重量部とグラフト重合してなる重合生成物0～98重量部

(D) 芳香族ビニル系単量体および／または(メタ)アクリル酸エステル系単量体100～40重量%、シアノ化ビニル系単量体0～60重量%およびこれらと共に重合可能な他のビニル系単量体0～60重量%からなる単量体または単量体混合物を(共)重合してなる(共)重合体0～98重量部

を(A)+(B)+(C)+(D)が100重量部となるように配合し、かつ全体に占めるゴム質重合体の量が40重量%以下となるように配合した熱可塑性樹脂組成物。

により、成形品の表面光沢を損なう問題があり充分満足できるものではない。

本発明の目的は、優れた永久帶電防止性、耐衝撃性に代表される機械的特性、成形加工性、成形品の表面光沢を有し、かつ眉状剥離のない制電性熱可塑性樹脂組成物を提供することである。

〔問題を解決するための手段〕

本発明は、上記目的を達成するために次の構成をとる。

(A) (a) 炭素原子数6以上のアミノカルボン酸またはラクタム、もしくは炭素原子数6以上のジアミンとジカルボン酸の塩、(b) 数平均分子量200～6000のポリ(アルキレンオキシド)グリコールおよび(c)炭素原子数4～20のジカルボン酸を重合してなるポリエーテルエステルアミドで、ポリエーテルエステル単位が90～10重量%であるポリエーテルエステルアミド1～40重量部

(B) ポリアルキレンオキシド基および／またはその誘導体を含有する変性ビニル系重合体0.1

本発明の(A)ポリエーテルエステルアミドを構成する(a)炭素原子数6以上のアミノカルボン酸またはラクタム、もしくは炭素原子数6以上のジアミンとジカルボン酸の塩はポリエーテルエステルアミドのポリアミド形成成分である。

アミノカルボン酸としてはω-アミノカプロン酸、ω-アミノエナント酸、ω-アミノカブリル酸、ω-アミノペルゴン酸、ω-アミノカブリン酸、および11-アミノウンデカン酸、12-アミノドデカン酸などが挙げられる。ラクタムとしてはカプロラクタム、エナントラクタム、カブリラクタムおよびラウロラクタムなどが挙げられる。ジアミンとしてはヘキサメチレンジアミンなどが挙げられ、ジカルボン酸としてはアジピン酸、セバシン酸、デカンジカルボン酸およびイソフタル酸が挙げられる。ジアミンとジカルボン酸の塩としてはヘキサメチレンジアミン-アジピン酸塩、ヘキサメチレンジアミン-セバシン酸塩、ヘキサメチレンジアミン-デカンジカルボン酸塩およびヘキサメチレンジアミン-イソフタル酸塩などの

ジアミンとジカルボン酸の塩として用いられる。中でも特にカプロラクタム、11-アミノウンデカン酸、12-アミノデカン酸、ヘキサメチレンジアミンーアジピン酸塩が好ましく用いられる。

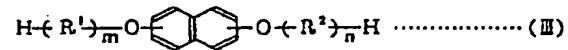
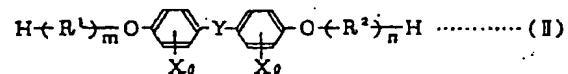
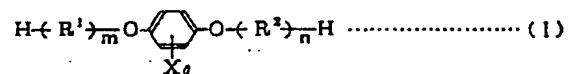
(a) 成分の炭素原子数6以上のアミノカルボン酸またはラクタム、もしくはジアミンとジカルボン酸から合成された炭素原子数6以上の塩はポリエーテルエステルアミド構成単位で10~90重量%、好ましくは20~80重量%の範囲で用いられ、10重量%未満ではポリエーテルエステルアミドの機械的性質が劣り、90重量%を越える場合は樹脂組成物の帯電防止性が悪くなり好ましくない。

(A) ポリエーテルエステルアミドの構成成分である (b) ポリ(アルキレンオキシド) グリコールとしてはポリエチレングリコール、ポリ(1,2-プロピレンオキシド) グリコール、ポリ(1,3-プロピレンオキシド) グリコール、ポリ(テトラメチレンオキシド) グリコール、ポリ(ヘキサメチレンオキシド) グリコール、エチレンオキ

シドとプロピレンオキシドのブロックまたはランダム共重合体およびエチレンオキシドとテトラヒドロフランのブロックまたはランダム共重合体などが用いられる。これらの中でも制電性が優れる点で、特にポリエチレングリコールが好ましく用いられる。ポリ(アルキレンオキシド) グリコールの数平均分子量は200~6000、好ましくは300~4000の範囲で用いられる。

数平均分子量が200未満では得られるポリエーテルエステルアミドの機械的性質が劣り、数平均分子量が6000を越える場合は帯電防止性が不足するため好ましくない。

さらに、(b) ポリ(アルキレンオキシド) グリコールと組合せて次式(I)~(III)で示されるジオール化合物を用いることができる。



(ただし式中、R¹、R²はエチレンオキシド基およびプロピレンオキシド基の少なくとも1を示し、Yは共有結合、炭素数1~6のアルキレン基、アルキリデン基、シクロアルキリデン基、アリールアルキリデン基、O、SO、S₂O₂、CO、S、CF₂、C(CF₃)₂またはNHを示し、Xは水素、炭素数1~6のアルキル基、ハロゲン基、スルホン酸またはその金属塩を示す。またYはOまたは1~4の整数を示し、mおよびnは各々1~15の整数を示す。)

具体的な例としては、ビスフェノールAのエチレンオキシドおよび/またはプロピレンオキシド付加物、2,2-ビス(4,4'-ヒドロキシフェニル-3,3'-スルホン酸ナトリウム)プロパンのエチレンオキシドおよび/またはプロピレンオキシド付加物、ビスフェノールSのエチレンオキシドおよび/またはプロピレンオキシド付加物、ジメチルビスフェノールSのエチレンオキシドおよび/またはプロピレンオキシド付加物、テトラメチルビスフェノールSのエチレンオキシドおよび/またはプロピレンオキシド付加物、4,4'-(ヒドロキシ)ビフェニルのエチレンオキドおよび/またはプロピレノキシド付加物、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルフィドのエチレンオキシドおよび/またはプロピレンオキシド付加物、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホキシドのエチレンオキシドおよび/またはプロピレンオキシド付加物、ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタンのエチレンオキシドおよび/またはプロピレンオキシド付加物、ビス(4-ヒドロキシフェニル)エーテルのエチレンオキシドおよび/またはプロピレンオキシド付加

レンオキシド付加物、2,2-ビス(4,4'-ヒドロキシフェニル-3,3'-スルホン酸ナトリウム)プロパンのエチレンオキシドおよび/またはプロピレンオキシド付加物、ビスフェノールSのエチレンオキシドおよび/またはプロピレンオキシド付加物、ジメチルビスフェノールSのエチレンオキシドおよび/またはプロピレンオキシド付加物、テトラメチルビスフェノールSのエチレンオキシドおよび/またはプロピレンオキシド付加物、4,4'-(ヒドロキシ)ビフェニルのエチレンオキドおよび/またはプロピレノキシド付加物、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルフィドのエチレンオキシドおよび/またはプロピレンオキシド付加物、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホキシドのエチレンオキシドおよび/またはプロピレンオキシド付加物、ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタンのエチレンオキシドおよび/またはプロピレンオキシド付加物、ビス(4-ヒドロキシフェニル)エーテルのエチレンオキシドおよび/またはプロピレンオキシド付加

物、ビス(4-ヒドロキシフェニル)アミンのエチレンオキシドおよび/またはプロピレンオキシド付加物、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタンのエチレンオキシドおよび/またはプロピレンオキシド付加物、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサンのエチレンオキシドおよび/またはプロピレンオキシド付加物、4, 4'-ジヒドロキシベンゾフィノンのエチレンオキシドおよび/またはプロピレンオキシド付加物、ハイドロキノンのエチレンオキシドおよび/またはプロピレンオキシド付加物、1, 4-ジヒドロキシシクロヘキサンのエチレンオキシドおよび/またはプロピレンオキシド付加物、1, 4-ジヒドロキシベンゼンスルホン酸ナトリウムのエチレンオキシドおよび/またはプロピレンオキシド付加物、ジヒドロキシナフタレンのエチレンオキシドおよび/またはプロピレンオキシド付加物、およびそれらのブロック共重合体などが挙げられる。

好みのジオール化合物としては、ハイドロキ

また本発明の効果を損なわない範囲内において他のジオール化合物を共重合することができる。具体的には、p-キシリレングリコール、m-キシリレングリコールなどの芳香族ジオール、1, 2-シクロヘキサンジオール、1, 3-シクロヘキサンジオール、1, 4-シクロヘキサンジメタノール、1, 3-シクロヘキサンジメタノールなどの脂環族ジオール化合物などを共重合することができる。

(A) ポリエーテルエステルアミドの構成成分である(c)炭素数4~20のジカルボン酸としてはテレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸、ナフタレン-2, 6-ジカルボン酸、ナフタレン-2, 7-ジカルボン酸、ジフェニル-4, 4'-ジカルボン酸、ジフェノキシエタンジカルボン酸および3-スルホイソフタル酸ナトリウムなどの芳香族ジカルボン酸、1, 4-シクロヘキサンジカルボン酸、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸およびジシクロヘキシル-4, 4'-ジカルボン酸などの脂環族ジカルボン酸およびコハク酸、シユ

ノンのエチレンオキシド付加物、ビスフェノールAのエチレンオキシド付加物、臭素化ビスフェノールAのエチレンオキシド付加物、ビスフェノールSのエチレンオキシド付加物、ジヒドロキシナフタレンのエチレンオキシド付加物およびそのブロック重合体であり、特にビスフェノールAのエチレンオキシド付加物およびそのブロック重合体が好ましい。また、臭素化ビスフェノールAのエチレンオキシド付加物、臭素化ビスフェノールSのエチレンオキシド付加物などを用いることにより、樹脂組成物の難燃性を向上させることができる。

これらのポリ(アルキレンオキシド)グリコールと一般式(I)~(III)で示されるジオール化合物は1種もしくは必要に応じて2種以上用いることができる。一般式(I)~(III)で示されるジオール化合物の量について特に制限はないが、ジカルボン酸と反応して得られたポリエーテルエステル単位で0~60重量%の範囲であるのが好ましい。

ウ酸、アジピン酸、セバシン酸およびドデカンジ酸(デカンジカルボン酸)などの脂肪族ジカルボン酸などが挙げられ、特にテレフタル酸、イソフタル酸、1, 4-シクロヘキサンジカルボン酸、セバシン酸、アジピン酸、ドデカンジ酸が重合性、色調および物性の点から好ましく用いられる。

(b) ポリ(アルキレンオキシド)グリコールと(c)ジカルボン酸は反応上は1:1のモル比で反応するが使用するジカルボン酸の種類により仕込み比を1:1または適宜変えて供給される。

(b) 成分と(c)成分より誘導されるポリエーテルエステルはポリエーテルエステルアミド構成単位で10~90重量%、好ましくは20~80重量%の範囲で用いられ、10重量%未満では樹脂組成物の耐燃性が悪くなり、90重量%を越える場合はポリエーテルエステルアミドの機械的性質が劣り好ましくない。

本発明のポリエーテルエステルアミドの重合反応においては、テトラブチルチタネートなどのテトラアルキルチタネートやシュウ酸チタンカリな

どのシュウ酸チタン金属塩のようなチタン系触媒、ジブチルスズオキサイド、ジブチルスズラウレート、モノブチルスズオキサイドのようなスズ系触媒、ジルコニウムテトラブトキサイド、ジルコニウムイソプロポキサイドなどのジルコニウムテトラアルコキサイド系触媒、ハフニウムテトラエトキサイドなどのハフニウムテトラアルコキサイド系触媒、酢酸鉛などの鉛系触媒、酸化ゲルマニウムなどのゲルマニウム系触媒、およびこれらの触媒と三酸化アンチモンなどのアンチモン系触媒との併用などが好ましく用いられるが、特に限定されるものではない。

製造条件により色調が変動した場合には、少量のリン化合物、例えばトリメチルホスフェートなどを添加することにより安定化できる。

本発明のポリエーテルエステルアミドの重合は特に限定されず、例えば(イ)(a)アミノカルボン酸またはラクタム、もしくは炭素数6以上のジアミンとジカルボン酸の塩と、(c)ジカルボン酸を反応させて両末端がカルボン酸基のポリアミドブ

レポリマを作る。このポリアミドブレポリマの平均分子量は広範囲に変化させ得るが、300~15000が好ましく、特に500~5000が好ましい。上記ポリアミドブレポリマに(b)ポリ(アルキレンオキシド)グリコールを真空下に反応させる方法、(ロ)前期(a)、(b)、(c)の各化合物を反応槽に仕込み、水の存在下または非存在下に高溫で高圧反応させることにより、カルボン酸末端のポリアミドブレポリマを生成させ、その後常圧または真空下で反応を進める方法、および(ハ)前期(a)、(b)、(c)の化合物を反応槽に仕込み、N₂気流下に加热搅拌して透明均質な混合液とする。その後真空下で反応を進める方法などを利用することができる。

ここで真空下とは好ましくは約1.5mmHg以下、特に好ましくは5mmHg以下、さらに好ましくは1mmHg以下をいう。

本発明において用いる(b)ポリアルキレンオキシド基および/またはその誘導体を含有する変性ビニル系重合体(以降、変性ビニル系重合体と称

する)とはビニル系重合体の1分子中に少なくとも1種のポリアルキレンオキシド基またはその誘導体を有する重合体である。

これらのポリアルキレンオキシド基またはその誘導体の含有量に関しては制限がなく、ごく少量でもよいし、また樹脂としての性能を損なわない限り多量に含むこともできる。特に好ましい上記官能基の含有量は樹脂組成物の耐衝撃性に代表される機械的特性が優れる点で1~60重量%の範囲である。

(D)変性ビニル系重合体中にポリアルキレンオキシド基および/またはその誘導体を導入する方法についても特に制限はないが、例えば(1)次式(IV)、(V)で示されるポリアルキレンオキシド基を含有するビニル系重合体を所望のビニル系単量体と共に重合する方法、(2)ポリメタクリル酸メチルまたはメタクリル酸メチルやアクリル酸ブチルなどの(メタ)アクリル酸エステルを所望のビニル系単量体と共に重合した(メタ)アクリル酸エステル系(共)重合体と片末端アルキルエーテル

のポリアルキレンオキシドグリコールをエステル反応させる方法、(3)アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フタル酸などを所望のビニル系単量体と共に重合する方法などによって得られるカルボキシル基を含有するビニル系重合体と片末端がアルキルエーテルのポリアルキレンオキシドグリコールをエステル反応させる方法などが挙げられる。



(ただし式中、R³は水素または炭素数1~4のアルキル基、R⁴は炭素数2~6のアルキレン基、R⁵は水素または炭素1~6のアルキル基を示し、nは2~500を示す。)

具体的な例としては、ポリエチレングリコールアクリレート、ポリエチレングリコールメタクリレート、ポリ(プロピレンオキシド)グリコールアクリレート、ポリ(プロピレンオキシド)メタ

クリレート、ポリ(テトラメチレンオキシド)グリコールアクリレート、ポリ(テトラメチレンオキシド)グリコールメタクリレート、ポリ(ヘキサメチレンオキシド)グリコールメタクリレート、メトキシポリエチレングリコールアクリレート、メトキシポリエチレングリコールメタクリレート、メトキシポリ(プロピレンオキシド)グリコールアクリレート、メトキシポリ(プロピレンオキシド)グリコールメタクリレート、メトキシポリ(テトラメチレンオキシド)グリコールメタクリレート、エトキシポリエチレングリコールアクリレート、エトキシポリエチレングリコールメタクリレート、エトキシポリ(プロピレンオキシド)グリコールアクリレート、ポリエチレングリコールアクリルアミド、ポリエチレングリコールメタクリルアミド、ポリ(プロピレンオキシド)グリコールメタクリルアミド、ポリ(テトラメチレンオキシド)グリコールアクリルアミド、ポリ(テトラメチレンオキシド)グリコールメタ

クリルアミド、メトキシポリエチレングリコールアクリルアミド、メトキシポリエチレングリコールメタクリルアミド、メトキシポリ(プロピレンオキシド)グリコールアクリルアミド、メトキシポリ(プロピレンオキシド)グリコールメタクリルアミド、メトキシ(テトラメチレンオキシド)グリコールメタクリルアミドなどが挙げられ、特にメトキシポリエチレングリコールアクリレート、メトキシポリエチレングリコールメタクリレート、メトキシポリエチレングリコールアクリルアミド、メトキシポリエチレングリコールメタクリルアミドが重合性および(A)ポリエーテルエステルアミドとの親和性に優れて好ましい。

(B) 変性ビニル系重合体の重合に用いられるビニル系单量体については特に制限はなく、例えばステレン、 α -メチルスチレン、 β -メチルスチレンなどの芳香族ビニル系单量体、アクリロニトリル、メタクリルニトリルなどのシアン化ビニル系单量体、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、アクリル酸ブチルなどの(メタ)アクリル

酸エステル系单量体、マレイミド、N-メチルマレイミド、N-フェニルマレイミドなどのマレイミド系单量体などのビニル系单量体から、1種または2種以上を目的に合せて選んで用いることができる。

なお、必要によってはポリブタジエン、アクリロニトリル-ブタジエン共重合体(NBR)、ステレン-ブタジエン共重合体(SBR)、ポリアクリル酸ブチルおよびエチレン-プロピレンジエン三元共重合体(EPM)などのゴム質重合体を上記のビニル系单量体と併せて用いることもできる。

(B) 変性ビニル系重合体の製造法にも特に制限はなく、例えばポリアルキレンオキシド基を含有するビニル系单量体と他のビニル系单量体を共重合する場合、塊状重合法、溶液重合法、懸滴重合法、乳化重合法、塊状-懸滴重合法などの通常の方法を用いることができる。

また、(メタ)アクリル酸エステル系の(共)重合体またはカルボキシル基を含有するビニル系

重合体と片末端がアルキルエーテルのポリ(アルキレンオキシド)グリコールとのエステル反応は高溫で常圧または真空下で行なうことができる。

ここで用いる片末端がアルキルエーテルのポリ(アルキレンオキシド)グリコールとは、例えばメトキシポリエチレングリコール、メトキシポリ(1,2-プロピレンオキシド)グリコール、メトキシポリ(1,3-プロピレンオキシド)グリコール、メトキシポリ(テトラメチレンオキシド)グリコール、メトキシポリ(ヘキサメチレンオキシド)グリコール、メトキシ(エチレンオキシド)とプロピレンオキシドのブロックまたはランダム共重合体)およびメトキシ(エチレンオキシド)とテトラヒドロフランのブロックまたはランダム共重合体)などが挙げられるが、特に片末端がアルキルエーテルのポリエチレングリコールが好ましい。

片末端がアルキルエーテルのポリ(アルキレンオキシド)グリコールの数平均分子量は75~20000の範囲で用いられる。

本発明において用いる (C) グラフト (共) 重合体の構成成分であるゴム質重合体としてはガラス転移温度が0℃以下のものが好適であり、具体的にはポリブタジエン、ポリステレンーブタジエン、ポリアクリロニトリルーブタジエンなどのジェン系ゴム、ポリイソブレン、ポリクロロブレン、ポリアクリル酸ブチルなどのアクリル系ゴムおよびエチレンーブロビレンージエンモノマー三元共重合体などのゴム質重合体を使用できる。特にポリブタジエンまたはブタジエン共重合体が好ましい。

(C) グラフト (共) 重合体の構成成分である芳香族ビニル系単量体としてはステレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン、 α -エチルスチレン、 α - p -ジクロロスチレンなどが挙げられるが、特にステレンが好ましい。

(メタ) アクリル酸エステル系単量体としてはアクリル酸およびメタクリル酸のメチル、エチル、プロピル、 n -ブチル、 n -ヘキシルなどが挙げられるが、特にメタクリル酸メチルが好ましい。

またシアン化ビニル系単量体としてはアクリロ

しくない。

本発明は芳香族ビニル系単量体および/または(メタ)アクリル酸エステル系単量体の使用で目的の物性を得ることができるが、さらにシアン化ビニル系単量体やマレイミド系単量体を全単量体に対し60重量%以下、好ましくは50重量%以下で用いることにより耐衝撃性や耐熱性を一層向上させることもできる。

(C) グラフト (共) 重合体におけるゴム質重合体と単量体または単量体混合物の割合は、全グラフト (共) 重合体100重量部中、ゴム質重合体1~80重量部、好ましくは5~70重量部、単量体または単量体混合物が99~20重量部、好ましくは95~30重量部である。

この (C) グラフト (共) 重合体におけるゴム質重合体の割合が1重量部未満では得られる樹脂組成物の耐衝撃性が劣り、80重量部を越える場合はゴム質重合体が分散不良となり、成形品の外観を損なうため好ましくない。

(C) グラフト (共) 重合体の製造法は公知の重

ニトリル、メタクリロニトリル、エタクリロニトリルなどが挙げられるが、特にアクリロニトリルが好ましい。

他のビニル系単量体としてはマレイミド、N-メチルマレイミド、N-シクロヘキシルマレイミド、N-フェニルマレイミドなどのマレイミド系単量体、アクリルアミド、N-メチルアクリルアミドなどのアクリルアミド系単量体、無水マレイン酸、無水イタコン酸などの不飽和酸無水物、アクリル酸、メタクリル酸などの不飽和酸などが挙げられるが、特にN-フェニルマレイミド、アクリルアミド、無水マレイン酸が好ましい。

(C) グラフト (共) 重合体において用いる芳香族ビニル系単量体および/または(メタ)アクリル酸エステル系単量体の割合は使用する全ビニル系単量体に対し、100~40重量%、好ましくは100~50重量%である。

芳香族ビニル系単量体および/または(メタ)アクリル酸エステル系単量体の割合が40重量%未満では、樹脂組成物の耐衝撃性が悪いため好ま

しくない。

合法、例えばゴム質重合体ラテックスの存在下に単量体または単量体混合物と重合開始剤および乳化剤を連続的に供給して乳化重合する方法などを用いることができる。

本発明において用いる (D) (共) 重合体の構成成分である芳香族ビニル系単量体としては、ステレン、 α -メチルスチレン、 p -メチルスチレン、 p - t -ブチルスチレン、 α -エチルスチレン、 α - p -クロロスチレンなどが挙げられるが、特にステレン、 α -メチルスチレンが好ましい。

(メタ) アクリル酸エステル系単量体としてはアクリル酸およびメタクリル酸のメチル、エチル、プロピル、 n -ブチル、 n -ヘキシルなどが挙げられるが、特にメタクリル酸メチルが好ましい。

シアン化ビニル系単量体としてはアクリロニトリル、メタクリロニトリル、エタクリロニトリルなどが挙げられるが、特にアクリロニトリルが好ましい。

またこれらと共に重合可能な他のビニル系単量体

としてはマレイミド、N-メチルマレイミド、N-エチルマレイミド、N-シクロヘキシルマレイミド、N-フェニルマレイミドなどのマレイミド系单量体、アクリルアミド、N-メチルアクリルアミドなどのアクリルアミド系单量体、無水マレイン酸、無水イタコン酸などの不飽和酸無水物などが挙げられるが、特にN-フェニルマレイミド、無水マレイン酸が好ましい。

(D) (共) 重合体の構成成分の芳香族ビニル系单量体および/または(メタ)アクリル酸エステル系单量体の割合は全单量体に対し100~40重量%、好ましくは100~50重量%である。

芳香族ビニル系单量体および/または(メタ)アクリル酸エステル系单量体の割合が40重量%未満では、樹脂組成物の耐衝撃性が悪いため好ましくない。

本発明は上記(共)重合体を使用することで満足できる物性が得られるが、さらにシアン化ビニル系单量体やマレイミド系单量体を全单量体に対し60重量%以下、好ましくは50重量%以下で

量部を越える場合、樹脂組成物が柔軟になり、機械的性質が劣るため好ましくない。

(B) 変性ビニル系重合体が0.1重量部未満では樹脂組成物が層状剥離を起すため使用できず、9.9重量部を越える場合、樹脂組成物の帯電防止性が不足し、好ましくない。

(C) グラフト(共)重合体および(D)(共)重合体が9.8重量部を越える場合、樹脂組成物の帯電防止性が不足し、好ましくない。

本発明の樹脂組成物は樹脂組成物中に占めるゴム質重合体の割合が40重量%以下、好ましくは30重量%以下であることである。

40重量%を越える場合、樹脂組成物が柔軟になり、機械的性質が劣るので好ましくない。

本発明の樹脂組成物の製造方法に関しては特に制限はなく、例えば(A)ポリエーテルエスチルアミド、(B)変性ビニル系重合体、(C)グラフト(共)重合体および(D)(共)重合体の樹脂混合物をパンパリーミキサー、ロール、エクストルーダーなどで溶融混練することによって製品化され

用いることで耐衝撃性や耐熱性を一層向上させることができる。

シアン化ビニル系单量体の割合が60重量%を越える場合、共重合体の熱安定性が悪くなり、樹脂組成物を著しく着色させるので好ましくない。

(D) (共) 重合体の製造法にも特に制限はなく、塊状重合法、溶液重合法、懸濁重合法、乳化重合法、塊状-懸濁重合法などの公知の方法を用いることができる。

かくして得られた重合体は、(A)ポリエーテルエスチルアミド1~40重量部、好ましくは5~30重量部、(B)変性ビニル系重合体0.1~9.9重量部、好ましくは1~9.5重量部、(C)グラフト(共)重合体0~9.8重量部、好ましくは0~9.0重量部、(D) (共) 重合体0~9.8重量部、好ましくは0~9.0重量部の範囲内で(A)+(B)+(C)+(D)が100重量部となるように配合する。

(A) ポリエーテルエスチルアミドが1重量部未満では樹脂組成物の帯電防止性が不足し、40重

量部を越える場合、樹脂組成物が柔軟になり、機械的性質が劣るため好ましくない。

本発明の樹脂組成物は、本発明の樹脂組成物と相溶性のある他の熱可塑性重合体、例えばポリアミド、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンテレフタレート、ポリカーボネート、ポリフェニレンエーテル、塩化ビニル樹脂、ポリグルタルイミド、水素添加および/または水素未添加のステレン-アクリルブロック共重合体などのエラストマなどを混合して、成形用樹脂としての性能を改良することができる。

また、スルホン酸の金属塩やアニオン系、カチオン系、非イオン系の界面活性剤などの帶電防止剤を添加して帶電防止性を一層向上させることも可能であり、さらに必要に応じてオリゴマなど相溶化剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤などの各種安定剤や顔料、染料、滑剤および可塑剤、ガラス織維、金属織維、難燃剤などを添加することもできる。

[実施例]

本発明をさらに具体的に説明するために、以下、

実施例および比較例を挙げて説明する。なお、最終的に得られた樹脂組成物は射出成形法によって成形された後、下記の試験法により諸物性を測定した。

アイソット衝撃強度：

A S T M D 2 5 6 - 5 6 A

曲げ弾性率：A S T M D 7 9 0

成形品の表面光沢：8 0 mm × 1 2 0 mm × 2 mm
の角板を用い、測定角60°で測定した。測定にはスガ試験機製のデジタル変角光沢計 U G V - 5 D型を用いた。

M F R : ノズル2 mm φ × 8 mm、温度220°C、荷重10 kgの条件で測定した。

体積固有抵抗値：2 mm × 4 0 mm の円盤を用い、室温23°C、湿度50%RH雰囲気下で測定した。測定には東亜電波工業製の超絶縁抵抗計 S M - 1 0型を用いた。

成形品の層状剥離防止性は成形品を折り曲げに

より行ない、◎：極めて良好、○：良好、×：成形品が層状剥離を起こす、を判定基準とした。

また、実施例中の部数および%は、それぞれ重量部および重量%を示す。

参考例

(1) (A) ポリエーテルエステルアミドの調製

A - 1 : カプロラクタム50部、数平均分子量が1500のポリエチレングリコール46.0部、およびテレフタル酸5.42部を“イルガノックス”1098（酸化防止剤）0.2部および三酸化アンチモン触媒0.1部と共にヘリカルリボン搅拌翼を備えた反応容器に仕込み、窒素置換して240°Cで少量窒素を流しながら90分間加熱搅拌して透明な均質溶液とした後、260°C、0.5 mmHg以下の条件で3時間重合し、粘稠で透明なポリマを得た。ポリマを冷却ベルト上にガット状に吐出し、ペレタイズすることによって、ペレット状のポリエーテルエステルアミド(A-1)を調製した。

A - 2 : ナイロン6・6塩(AH塩)60部、

数平均分子量600のポリエチレングリコール3.8部およびアジピン酸8.7部を用い、重合時間を4時間にした以外は(A-1)と全く同じ方法でポリエーテルエステルアミド(A-2)を調製した。

A - 3 : ω-アミノデカン酸30部、ドデカジ酸14.2部および数平均分子量1000のポリエチレングリコール58.6部を用いて、重合時間を4時間にした以外は(A-1)と同じ方法でポリエーテルエステルアミド(A-3)を調製した。

(2) (B) 変性ビニル系重合体の調製

B - 1 : スチレン63%、アクリロニトリル24%、メトキシポリエチレングリコールメタクリレート(エチレンオキシド基の数が平均9個)13%の単量体混合物を懸滴重合してピーズ状の変性ビニル系重合体(B-1)を調製した。得られた変性ビニル系重合体はメチルエチルケトン0.4%溶液を30°Cで測定した極限粘度が0.52であった。

B - 2 : スチレン66%、アクリロニトリル26%、メトキシポリエチレングリコールメタクリレート(エチレンオキシド基の数が平均4個)8%の単量体混合物を懸滴重合してピーズ状の変性ビニル系重合体(B-2)を調製した。得られた変性ビニル系重合体はB-1と同じ方法で測定した極限粘度が0.56であった。

B - 3 : スチレン68%、アクリロニトリル24%、メチルメタクリレート8%からなる共重合体85部と数平均分子量が1000の片末端がメトキシのポリエチレングリコール15部を三酸化アンチモン0.02部と共にヘリカルリボン搅拌翼を備えた反応容器に仕込み、窒素置換して後、窒素を少量流通しながら250°Cで60分間加熱搅拌してエステル反応して、変性ビニル系重合体(B-3)を調製した。

得られた変性ビニル系重合体はB-1と同じ方法で測定した極限粘度0.45であった。

B - 4 : スチレン92%、メトキシポリエチレングリコールメタクリレート(エチレンオキシド

基の数が平均4個) 8部の単量体混合物を懸滴重合して、ピーズ状の変性ビニル系重合体(B-4)を調製した。得られた変性ビニル系重合体はメチルエチルケトン/アセトン=1/1の混合液、0.4%溶液、30℃で測定した極限粘度が0.61であった。

(3) (C) グラフト(共)重合体の調製

C-1: ポリブタジエンラテックス(ゴム粒子径0.25μ、ゲル含率80%)50部(固形分換算)の存在下でスチレン70%、アクリロニトリル30%からなる単量体混合物50部を乳化重合した。得られたグラフト共重合体は、硫酸で凝固し、苛性ソーダで中和、洗浄、涙過、乾燥してパウダー状のグラフト共重合体(C-1)を調製した。

C-2: ジエンNF35A(旭化成樹脂)10部をスチレン90部に溶解した後、塊状重合してグラフト重合体(C-2)を調製した。

C-3: C-1で使用したポリブタジエンラテックス15部(固形分換算)の存在下でスチレン

75%、アクリロニトリル25%からなる単量体混合物85部を乳化重合した後、C-1と同様にしてパウダー状のグラフト重合体(C-3)を調製した。

C-4: AES樹脂(ユニライトUB-300、住友ノーガタック樹脂)を用いた。

C-5: AAS樹脂(バイタックス6100、日立化成樹脂)を用いた。

(4) (D) (共)重合体の調製

D-1: スチレン72部、アクリロニトリル28部を懸滴重合して、共重合体(D-1)を調製した。

D-2: メタクリル酸メチル72部、スチレン24部、アクリロニトリル4部を懸滴重合して、共重合体(D-2)を調製した。

D-3: スチレン50部、N-フェニルマレimid30部、アクリロニトリル20部を乳化重合した。得られた共重合体ラテックスは、硫酸マグネシウムで凝固した後、高溫で二次凝聚し、洗浄、涙過、乾燥してパウダー状の共重合体(D-3)

を調製した。

実施例1~15

参考例で調製した(A)ポリエーテルエステルアミド、(B)変性ビニル系重合体、(C)グラフト(共)重合体、(D)(共)重合体を表-1に示した配合比で混合し、ペント付40mm押出機で樹脂温度220℃で溶融混練、押出を行なうことによってペレットを製造した。

次いで射出成形機により、シリンダー温度220℃、金型温度60℃で試験片を成形し、各物性を測定した。

体積固有抵抗値は、射出成形した厚さ2mmの円盤を用い、次の条件で測定した。

(1)成形直後、洗剤“ママレモン”(ライオン油脂製)水溶液で洗浄し、続いて蒸留水で充分洗浄してから表面の水分を取除いた後、50%RH、23℃で24時間調湿して測定した。(2)成形後50%RH、23℃中に200日放置した後、洗剤“ママレモン”水溶液で洗浄し、続いて蒸留水で充分洗浄してから表面の水分を取除いた後、50

%RH、23℃で24時間調湿して測定した。

測定結果を表-2に示した。

比較例1~6

参考例で調製した(A)ポリエーテルエステルアミド、(B)変性ビニル系重合体、(C)グラフト(共)重合体、(D)(共)重合体を表-1に示した配合比で混合し、実施例1と同様の方法で各物性を測定した。結果を表-2に合せて示した。

以下余白

表 - 1

	樹脂組成物								樹脂組成物中に占めるゴム質重合体の割合重量%	
	(A) ポリエーテルエスチルアミド		(B) 異性ビニル系重合体		(C) グラフト(共)重合体		(D) (共)重合体			
	名 称	部 数	名 称	部 数	名 称	部 数	名 称	部 数		
実施例-1	A - 1	5	B - 1	95	-	-	-	-	0	
〃 2	A - 1	15	B - 1	85	-	-	-	-	0	
〃 3	A - 1	35	B - 1	65	-	-	-	-	0	
〃 4	A - 1	15	B - 1	75	C - 1	10	-	-	5	
〃 5	A - 1	15	B - 1	45	C - 1	40	-	-	20	
〃 6	A - 1	15	B - 1	15	C - 1	20	D - 1	50	10	
〃 7	A - 1	15	B - 1	5	C - 1	20	D - 1	60	10	
〃 8	A - 1	15	B - 2	2	C - 1	20	D - 1	63	10	
〃 9	A - 2	15	B - 2	15	C - 1	20	D - 1	50	10	
〃 10	A - 3	15	B - 3	10	C - 3	75	-	-	11.3	
〃 11	A - 3	15	B - 4	15	C - 2	70	-	-	7	
〃 12	A - 1	15	B - 1	15	C - 1	25	D-3/D-1	30/15	12.5	
〃 13	A - 2	15	B - 3	15	C - 1	20	D - 2	50	10	
〃 14	A - 1	15	B - 1	15	C - 4	70	-	-	-	
〃 15	A - 1	15	B - 1	15	C - 5	70	-	-	-	
比較例-1	A - 1	0.5	B - 1	15	C - 1	20	D - 1	64.5	10	
〃 2	A - 1	60	B - 1	15	C - 1	20	D - 1	5	10	
〃 3	A - 1	15	-	-	C - 1	20	D - 1	65	10	
〃 4	-	-	B - 1	100	-	-	-	-	0	
〃 5	A - 1	10	B - 1	5	C - 1	85	-	-	42.5	
〃 6	A - 1	1	B - 1	0.5	C - 3	98.5	-	-	14.8	

表 - 2

	物 性					成形品の表面光沢	層状剥離		
	1/2" アイソット衝撃強さ (kg・cm/cm・ノッチ)	曲げ弾性率 (kg/cm)	M F R (g / 10分)	体積因有抵抗値					
				成形直後 (Ω cm)	200日放置後 (Ω cm)				
実施例-1	5	34000	28	4×10^{12}	1×10^{12}	95	◎		
〃 2	7	30200	31	7×10^{10}	5×10^{10}	93	◎		
〃 3	10	24500	35	3×10^8	1×10^8	88	○		
〃 4	11	25600	30	5×10^{10}	4×10^{10}	93	◎		
〃 5	37	19100	18	4×10^{10}	2×10^{10}	86	◎		
〃 6	28	22200	27	2×10^{10}	1×10^{10}	92	◎		
〃 7	16	22300	26	2×10^{10}	1×10^{10}	90	◎		
〃 8	8	22500	27	2×10^{10}	2×10^{10}	89	○		
〃 9	17	22300	28	4×10^{10}	2×10^{10}	92	◎		
〃 10	30	21900	25	2×10^{10}	1×10^{10}	93	◎		
〃 11	8	21800	31	5×10^{10}	4×10^{10}	83	◎		
〃 12	18	21500	8	4×10^{10}	2×10^{10}	87	◎		
〃 13	15	22300	27	4×10^{10}	2×10^{10}	92	◎		
〃 14	31	21700	25	3×10^{10}	2×10^{10}	85	◎		
〃 15	17	21900	19	2×10^{10}	1×10^{10}	91	◎		
比較例-1	10	26100	25	2×10^{18}	2×10^{18}	91	◎		
〃 2	32	8200	47	2×10^8	1×10^8	82	×		
〃 3	5	22300	27	6×10^{10}	5×10^{10}	92	×		
〃 4	2	34100	28	8×10^{18}	8×10^{15}	94	◎		
〃 5	41	9700	0.2	2×10^{10}	1×10^{10}	71	◎		
〃 6	16	25200	29	3×10^{18}	3×10^{18}	90	◎		

表2の結果から次のことが明らかである。本発明の樹脂組成物（実施例1～15）はいずれも衝撃強度、曲げ弾性率に代表される機械的性質および成形加工性、成形品の表面光沢が均衡して優れ、かつ低い体積固有抵抗値を有している。しかも表面洗浄や経時変化によっても抵抗値はほとんど変化せず、優れた永久帯電防止性を發揮する。

すなわち本発明の樹脂組成物は、優れた機械的性質と成形品の表面光沢および永久帯電防止性を兼備する。

一方、ポリエーテルエステルアミド(A)の配合量が1重量部未満の場合（比較例1）は帯電防止性（抵抗値）が劣り、ポリエーテルエステルアミド(A)が40重量部を越える場合（比較例2）は曲げ弾性率が劣る。

変性ビニル系重合体(B)の配合量が0、1重量部未満の場合（比較例3）は成形品が層状剥離を起こし、99重量部を越える場合（比較例4）は帯電防止性が劣り好ましくない。

樹脂組成物中に占めるゴム質重合体の割合が4

0重量部を越える場合（比較例5）は曲げ弾性率および成形品の表面光沢が悪くなる。グラフト（共）重合体(C)の配合量が98重量部を越える場合（比較例6）は帯電防止性が劣るために好ましくない。

すなわち、本発明の樹脂組成物は優れた機械的性質と成形加工性、成形品の表面光沢および永久帯電防止性を兼備し、かつ成形品の層状剥離が極めて良好な組成物である。

【発明の効果】

本発明の熱可塑性樹脂組成物は永久帯電防止性、耐衝撃性などの機械的特性、成形品の表面光沢が共に優れ、かつ層状剥離のないものである。

特許出願人 東レ株式会社

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第3部門第3区分

【発行日】平成9年(1997)1月7日

【公開番号】特開平2-194052

【公開日】平成2年(1990)7月31日

【年通号数】公開特許公報2-1941

【出願番号】特願平1-12697

【国際特許分類第6版】

C08L 55/00 LMD

C08F 290/06 MRS

C08L 33/06 LJA

55/02 LMD

77/12 LQS

【F I】

C08L 55/00 LMD 7442-4J

C08F 290/06 MRS 7446-4J

C08L 33/06 LJA 8619-4J

55/02 LMD 7442-4J

77/12 LQS 9286-4J

手 続 極 正 書

7.11.21
平成 年 月 日

特許庁長官 清川 佑二 殿

1. 事件の表示

平成1年 特許権 第12697号



2. 発明の名称

熱可塑性樹脂組成物

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住所 東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号

名称 (315) 東レ株式会社

代表取締役社長 前田勝之助



4. 補正指令の日付 自発

5. 補正により増加する請求項の数 0

6. 補正の対象

明細書の「発明の詳細な説明」の箇

7. 補正の内容

明細書第8頁第14行

「で示される」を「などで示される環構造を有する」と補正する。

THIS PAGE BLANK (USPTO)